

10, E4387-04

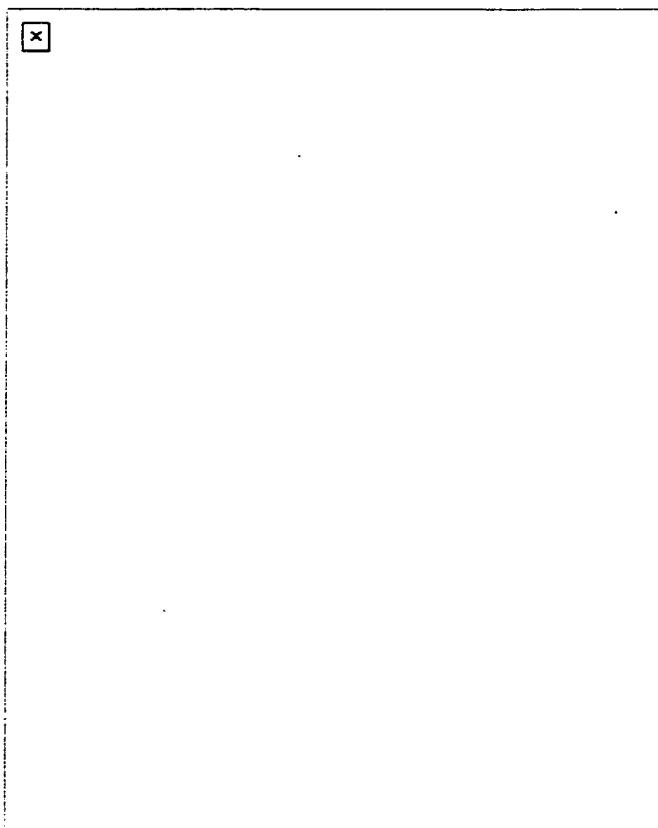
## SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL

Patent number: JP9265993  
Publication date: 1997-10-07  
Inventor: HIRANO SHINICHI; FUJIKAWA FUTOSHI  
Applicant: MAZDA MOTOR CORP  
Classification:  
- international: H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/10  
- european:  
Application number: JP19960077014 19960329  
Priority number(s):

### Abstract of JP9265993

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrode structure for a fuel cell, which can make a power generation efficiency effective, and is costwise favorable in the solid polymer type fuel cell.

**SOLUTION:** As for a catalyst layer 43, PTFE dispersion solution of 160 mg with a weight ratio of 55%, is prepared into the same solution of 158mg by coordinating carbon black carrying platinum with a weight ratio of 20%. Out of two kinds of prepared dispersion solution for catalyst layers, dispersion solution for a second catalyst layer is sprayed first over the surface of a dispersion layer for a partially fabricated item formed with the aforesaid dispersion layer, so that the catalyst layer 43 is thereby formed. Similarly with the case of forming the aforesaid dispersion layer, sintering of a PTFE is kept roughly for one hour at the transition temperature of glass around (300 to 350 deg.C under a nitrogen atmosphere within an electric furnace. The application of sputtering of material composed of platinum carrying carbon black composites as raw material over the surface formed with the catalyst layer 43 of a dispersion layer and carbon black joining body, enables a sputtered thin film to be thereby formed. The quantity of sputtered platinum within the sputtered thin film shall be finally 0.05mg/cm<sup>2</sup>. Besides, the quantity of carbon black within the sputtered thin film is roughly identical to platinum in an atomic number ratio.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-265993

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86		H 0 1 M	4/86
	4/88			M
	8/02			K
	8/10			E
				Z
			8/10	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全7頁)

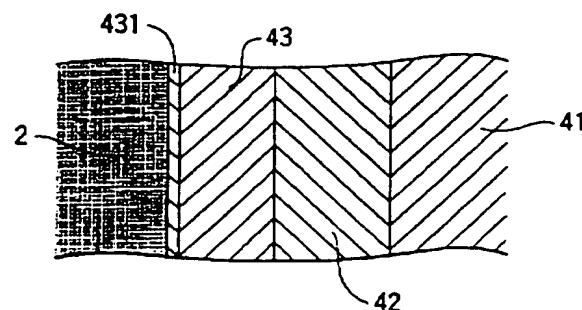
(21)出願番号	特願平8-77014	(71)出願人	000003137 マツダ株式会社 広島県安芸郡府中町新地3番1号
(22)出願日	平成8年(1996)3月29日	(72)発明者	平野 伸一 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ 株式会社内
		(72)発明者	藤川 太 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ 株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中村 稔 (外7名)

## (54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

## (57)【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池において、発電効率を有効にすることことができ、しかもコスト的にも有利な燃料電池の電極構造を提供する。

【解決手段】 触媒層43については、重量比20パーセントの白金を担持したカーボンブラックを160mg、重量比55%のPTFE分散溶液(TEFLON FEP120-J)を158mgとを調製した。調製した2種類の触媒層用の分散溶液の内、先ず第2触媒層用の分散溶液をスプレーを用いて上記の拡散層を形成した半製品の拡散層の面上に吹きつけて、触媒層43を形成した。上記拡散層形成の場合と同様に、窒素雰囲気の電気炉中でPTFEのガラス転移温度付近(約300~350°C)でPTFEの焼結処理を約1時間かけて行った。触媒層43が表面に形成された拡散層—カーボンクロス接合体に白金担持カーボンブラック複合材料を原料とするスパッタリングを施すことによってスパッタ薄膜を形成した。最終的にスパッタ薄膜中のスパッタ白金量は、0.05mg/cm<sup>2</sup>であった。なおスパッタ薄膜中のカーボンブラック量は白金と原子数比でほぼ同量であった。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜の一方の側にアノード側触媒電極を設け、他方の側にカソード側触媒電極を設けた固体高分子型燃料電池において、前記カソード側触媒電極における酸素還元反応触媒層の固体高分子電解質膜界面側に触媒物質を含有する物質移動可能な薄膜状態の触媒層を設けたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 請求項1において、前記薄膜状態の触媒層の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項3】 請求項1において、前記薄膜状態の触媒層が直流もしくは交流スパッタリングによって形成された白金含有スパッタ薄膜触媒層であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項4】 請求項1において、前記触媒層における白金含有量は約 $0.01\text{ mg/cm}^2$ 以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項5】 請求項1において、前記触媒層における白金含有量は触媒担持体であるカーボンブラックに対して $10\sim60$ 重量%の範囲であることを特徴とする燃料電池の電極構造。

【請求項6】 請求項1において、前記触媒層が白金と親水性材料からなる複合材料を直流スパッタリングあるいは交流スパッタリングにより形成した複合スパッタ薄膜から構成されていることを特徴とする燃料電池の電極構造。

【請求項7】 請求項1において、前記触媒層が直流スパッタリングもしくは高周波スパッタリングによって形成された白金含有合金スパッタ薄膜であることを特徴とする燃料電池の電極構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電解質膜型燃料電池の電極の構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は電解質を介しての酸化還元反応に基づく電力をさまざまな用途に利用しようとするものであって、このために電解質の両側に電極を配して反応ガスを供給して電力を回収できるように構成している。燃料電池の1つの形態として固体高分子型燃料電池が知られている。固体高分子膜型燃料電池は、一般的に、水素イオン導電性の固体高分子電解膜を白金触媒を担持したカーボン電極で挟み込んで構成される発電素子すなわち固体高分子—電極接合体及び反応ガスを供給するためのガス通路溝が設けられ、発電素子を両側から支持するガス分離部材とを積層した構造を有する。そして、一方の電極に燃料ガスを供給し、他方の電極に酸化剤ガスを供給して、燃料ガスと酸素の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することによって電気エネル

ギーを抽出するようになっている。固体高分子型燃料電池において、水素と酸素による電気化学反応が生じると電極間に電流が発生するとともに、カソード側に水が生成する。そして、固体高分子型燃料電池においては、他の燃料電池と比較して動作温度が約 $80^\circ\text{C}$ と比較的低温であるために、可搬型の電源、特に電気自動車用のパワーソースに適している。

【0003】 しかし、自動車用として用いる場合には、燃料である水素ガスは、可搬型のタンク又は可搬型の改質装置等により自動車で確保する必要がある。一方、酸化剤ガスとしては、システムの軽量化、コスト面等の理由から空気が使用される。この場合、純酸素に比較して酸素分圧が約 $1/5$ と低下するので、燃料電池の反応の中で酸素還元反応速度及び物質移動の問題が生じる。この問題に対して、一般的には、空気を圧縮して燃料電池に供給する方法が取られる。しかし、この場合、空気圧縮装置を駆動するためのエネルギーを消費するために、その分、燃料電池全体のエネルギー効率は低下することに注意すべきである。このような事情に鑑み、低酸素分圧下でも高いエネルギー効率を達成するために、さまざまな手法が提案されている。たとえば、触媒物質( $80^\circ\text{C}$ 程度の低温状態で酸化還元反応に対し活性を有するのは通常は白金触媒である)を微粒化させることによって触媒活性を向上させること、耐腐食カーボン担持によって触媒物質の定着性を向上させること、アノードガス、カソードガスをイオン伝導体、触媒物質及び反応ガスとからなる三界相反応領域において触媒物質を偏在させる白金スパッタ薄膜を形成することによって触媒活性を向上させること、等が知られている。白金スパッタ薄膜を触媒層表面に形成することによって触媒の電気化学的特性を発揮する表面積が向上し、酸素還元反応活性が向上する。

【0004】 しかし、白金スパッタ薄膜を触媒層表面に形成することについては以下のようないわゆる問題がある。すなわち電極の固体高分子電解質膜表面に形成した白金スパッタ薄膜が触媒層表面を覆い、これによって水分等の移動を阻害することによって燃料電池の全体の発電効率を改善することができなくなるという問題である。特開平7-134995号公報には、カソード電極側で発生する生成水を効率的に除去することによって燃料電池の性能を向上させるようにした技術が開示されている。上記公報には、固体高分子からなる電解質膜とこの電解質膜の両側に配置した燃料極と空気極とを備えた燃料電池であって、空気極の触媒層は、表面が疎水性となった炭素粒子と該炭素粒子に担持された触媒とで構成し、燃料極の触媒層は、表面が親水性となった炭素粒子と該炭素粒子に担持された触媒とで構成したもののが開示されている。これによって空気側では生成水によるフラッディングの問題を解消し、燃料極側では、燃料極側電解質の乾燥状態を解消できるとしている。

## 【0005】

【解決しようとする課題】上記特開平7-134995号に開示される燃料電池は、電極のアノード側またはカソード側の水分の供給及び排除を効果的に制御する構造を提供するものであって、いわば物質移動の面から電池性能を改善しようとするものである。この構成では、1面的には一定の効果を奏すことができるものの、上記したような触媒活性及び物質移動の問題の両方の要因を総合的に勘案したものではなく、電池性能改善効果において一定の限界性を有するものである。本発明は、以上のような事情に鑑みて構成されたもので、上記特開平7-134993号公報等に開示される公知のものとは異なる手法によって、性能を改善することができ、しかもコスト的にも有利な燃料電池の電極構造を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は以下のように構成される。すなわち、本発明は、固体高分子電解質膜の一方の側にアノード側触媒電極を設け、他方の側にカソード側触媒電極を設けた固体高分子型燃料電池において、前記カソード側触媒電極における酸素還元反応触媒層の固体高分子電解質膜界面側に触媒物質を含有する物質移動可能な薄膜状態の触媒層を設けたことを特徴とする。この薄膜状態の触媒層は、例えば触媒物質として白金を含有するもので構成することができるが望ましく、白金、白金合金あるいは白金とカーボンなどの担持材料との複合材料のスパッタリング、蒸着等、非平衡的手段によって上記微粒子状態で触媒層表面に薄膜を形成することができる任意の手段を用いることができる。上記の「物質移動が可能な」という意味は、反応ガス、プロトンH<sup>+</sup>、反応媒体としての湿分、生成水分等が移動可能な媒体としての構造を有するという意味であり、金属組織からなる密な膜を意味しない。好ましくは、前記薄膜状態の触媒層の厚さは1μm以下である。

【0007】前記薄膜状態の触媒層の好ましい態様の1つは、直流あるいは交流スパッタリングによって形成された白金含有スパッタ薄膜触媒層である。また、好ましくは、薄膜状態の触媒層における白金含有量は約0.01~0.1mg/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。前記薄膜状態の触媒層における白金含有量は触媒担持体であるカーボンブラックに対して10~60重量%の範囲であることが好ましい。前記薄膜状態の触媒層は触媒物質としての白金とカーボンブラック等の親水性材料を含んで直流あるいは交流特に、高周波スパッタリングによって形成された複合スパッタ薄膜から構成されているのが好ましい。さらに、前記触媒層をスパッタリングによって形成された白金含有合金スパッタ薄膜とすることもできる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】燃料電池の電極反応は、電解質膜の両側の触媒層の内部で生じ、その反応が活発であるほど燃料電池から取り出しができるエネルギーは増大する。すなわち、燃料電池の性能は向上する。しかし、上記電極反応によって生じる電流は、触媒層の厚さ方向に一様ではなく、電解質膜の界面に近い位置ほど活発であり、界面から離れるにしたがって、反応活性は低下する。本発明はこのような燃料電池における電極反応現象の実態に着目してなされたものであって、電極反応の最も活発に生じる電解質膜界面近傍の触媒層領域においてより活発な反応を促すように構成するものである。すなわち、触媒層の電解質膜近傍においては、電極反応が促進される環境を作るために触媒物質密度の高い物質移動可能な薄膜状態の触媒層を形成する。好ましい態様では、これに対応して高いイオン伝導体密度を与える。本発明の上記構成によってアノード側から電解質膜を介して移動してきたプロトンすなわちH<sup>+</sup>とアノード電極において集電されて外部仕事をして外部回路を経由してカソード電極に供給される電子とカソード電極に供給される酸素とのカソード側における結合を最も効率的に行わせることができるものである。すなわち本発明によって酸化還元反応速度を高く維持することができるとともに、燃料電池の電解質膜及びその両側に配置される触媒層、粒状層を通じての物質移動抵抗を極力低く抑えることができるものである。

【0009】触媒物質は、代表的には白金または白金合金(Pt/Cr, Pt/Co, Pt/Rh, Pt/Ni)等であり、塩還元法などで導電性と耐腐食性を有するカーボンブラックを担持体として上記触媒物質を担持させたものを使用する。触媒物質密度は触媒物質と担持体との重量比を変化させることによって調節する。薄膜状態の触媒層を形成するにあたっては、白金担持カーボンブラックのような白金すなわち触媒物質と親水性材料とを組み合わせた複合材料を用いるのが好ましい。このように親水性材料と白金とを組合せることによって、良好な物質移動特性を容易に確保できるという利点がある。薄膜状態の触媒層を形成するにおいて、代表的には、上記のような触媒物質、触媒物質含有合金あるいは、触媒物質—親水性材料との複合材料を使用して通常の触媒層の表面にスパッタリングによって約1μm以下のスパッタ薄膜を形成する。このスパッタ薄膜における白金密度は0.01mg/cm<sup>2</sup>以上好ましくは、0.03~0.07mg/cm<sup>2</sup>の範囲である。このスパッタ薄膜を1μm以下に抑えるのは、厚すぎると白金量が増大してコスト的に不利となるだけでなく、物質移動への悪影響が顕著となるからである。また、上記のイオン伝導体としてはスルホン酸基を有するフッ素樹脂などがあげられる。

## 【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

(本発明の実施例にかかる固体高分子電解質電極接合

体)

#### 全体構造

図1には、本発明の1実施例にかかる单一の固体高分子電解質膜電極接合体からなる燃料電池の断面の概略が示されている。本例の燃料電池1は中央に固体高分子電解質膜2を備えその一方の側に燃料としての水素が供給される酸化電極すなわちアノード電極3、他方の側に還元反応用の酸素源としての空気が供給される還元極すなわちカソード電極4を備える基本構造になっている。アノード電極3は、カーボンクロス31、その内側に拡散層32さらにその内側に触媒層33を積層して接合することによって構成されている。そして、アノード電極3の外側には、ガスの分離及び発電した電力の集電機能を有する溝付ガス分離板30が設けられている。溝付ガス分離板30は、内部を燃料ガスである水素ガスがプロトンH<sup>+</sup>を電解質膜側に供給しつつ流通するアノードガス通路34を画成するための深さ約1mmの溝を備えている。

【0011】アノード電極3と溝付ガス分離板30とでアノード側電極接合体を構成する。カーボンクロス31の拡散層32との面接触部は、水素分子から発生する電子を集電する集電部を構成する。カソード電極側も同様な構成になっており、カーボンクロス41、拡散層42、触媒層43の積層接合構造を有する。そしてカーボンクロス41の外側には溝付ガス分離板40を備えており、酸素ガスが外部に漏れ出ないようにまた、カーボンクロス表面を屈曲しつつ延びる溝をガスがショートパスしないように分離を行なう役割をもつ。そして、溝付ガス分離板40は、電解質膜側からのプロトンH<sup>+</sup>と接触して水を生成する酸素を流通させるカソードガス通路44を画成する溝を有している。カソード電極4と溝付ガス分離板40とでカソード側電極接合体を構成する。上記構成によって図1に概念的に示すようにアノード側から電解質膜2を介して移動してきたプロトンすなわちH<sup>+</sup>とアノード電極3において集電されて外部仕事をして外部回路を経由してカソード電極4に供給される電子とのカソード電極側で結合される。すなわちアノード電極側では、水素分子が電子を奪われることによってプロトンH<sup>+</sup>が発生し、カソード電極側では、電解質膜2を介して伝導されたプロトンH<sup>+</sup>と外部負荷を有する外部回路からの電子とカソードガス通路から供給される酸素分子とが反応して水分子が生成する。

【0012】各電極3、4の中間の電解質膜2からカソード電極4に至る積層状態の詳細が図2に示されており、電解質膜2の外側には触媒層43が設けられ、その触媒層の電解質膜側表面には、白金—カーボンブラック複合スパッタ薄膜431が形成されている。そして、触媒層43の外側に拡散層42が設けられ、さらにその外側にカーボンクロス41が接合されて構成される。

#### カーボンクロス

カーボンクロス31、41は、固体高分子電解質膜電極接合体において、溝付ガス分離板30、40のすぐ内側に配置される電極部分の基層を成す部分であって、基本的に上記のアノード電極反応、カソード電極反応にかかる電子の移動を担う集電部材としての役割を持つ。さらに、各電極3、4における物質移動、特にアノードガス、カソードガスをイオン伝導体、触媒物質及び反応ガスとからなる三界相反応領域に対して効果的に供給することができるようになっていること、およびカソード電極4において発生する水分の排出を効果的に行なうことができるようになっていることが望ましい。本例においては、アノード側カーボンクロス31およびカソード側カーボンクロス41はいずれもカーボン繊維を織って構成されるカーボンクロスを用いる。本例において電極として使用されるカーボンクロスは米国E—TEK社製の商品名：“A” Clothであり、重量は、116g/m<sup>2</sup>、厚さは、約0.35mmである。本例の電極を構成するに当たってフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEという））分散溶液（約0.2μm程度の粒径のPTFEが54～55重量パーセント含まれており、所定量の界面活性剤とともに安定分散している（三井・デュポンフロロケミカル（株）から商品名TEFLON FEP120-Jとして提供されている））によってカーボンクロスの表面処理を行い撥水性を付与した。このカーボンクロスの撥水化処理は、PTFEを界面活性剤とともに分散させた溶液を脱イオン水で49重量%に希釈した溶液中に上記カーボンクロスを5分間浸した後滤紙で余分な溶液を拭き取り、その後、窒素雰囲気の電気炉中で温度約340℃で1時間PTFEを焼結させた。

#### 【0013】拡散層

拡散層は、カーボンクロスの内側に触媒層と接触するよう設けられるものであって、電極と同様に触媒層に対し、および触媒層からの物質移動が効果的に行なわれるよう機能する必要があるとともに、触媒層と電極との間に介在する媒体として集電機能を効果的に発揮するものでなければならない。本例では、拡散層は、カーボンブラックとPTFEとの焼結体として構成されている。両者の重量比は、6:4であり、その単位面積当たりの密度は、それぞれ2.4mg、1.6mgである。なお、カーボンブラックとしては、Cabot Corporationから提供されている商標名Vulcan XC-72（表面積約250m<sup>2</sup>/g）を用いた。

#### 拡散層の製造

カーボンブラック315mgと上記市販のPTFE分散溶液389mgを40mlの純水および40mlのイソプロパノールとともに混合し、超音波洗浄器を用いて分散させた。この分散調製液を上記の電極として撥水処理したカーボンクロス上にスプレーを用いドライヤーを用いて乾燥させながら吹きつけた。上記分散溶液がカーボンクロス上に付着する率は5～30%である。吹きつけ

完了後、約50kgのローラーによって拡散層を形成したカーボンクロスを約0.2~0.5mmの厚さに圧縮した。次に、上記の窒素雰囲気の電気炉中で約300℃~350℃で約1時間PTFEを焼結させることによってカーボンクロス上に拡散層を形成した。

#### 【0014】触媒層

(カソード電極側) 本例では、カソード電極側の触媒層全体として約40μmの厚さを有する。触媒層43の電解質膜側表面には、スパッタリングによって白金担持カーボンブラックスパッタ薄膜が形成される。スパッタ薄膜自身の膜厚はほぼ1μm以下に形成される。しかし、触媒層の表面が多孔質になっているためにスパッタリングによって白金担持カーボンブラックが付着する触媒層の影響領域は、約5μmの範囲に及ぶ。従ってスパッタ薄膜領域は本例では、約5μmとなる。したがって触媒層(20%Pt/C(重量パーセント))の厚さは約3.5μmとなる。この触媒層における白金の平均粒径は約2.5nmである。各触媒層の組成は、図3に示す通りである。なお、図3において、Nafionは、デュポン社から提供される電解質膜の商品名ポリマー含有液であり、そのポリマーの構造は、図4に示すAciplex-S(1004)と同様のものである。このポリマー含有液Nafionは、水とエタノールを等量混合した溶液中に所定量のポリマーを分散させたものである。本例では、ポリマーの濃度は、5wtパーセントのものを使用している。カソード電極側の触媒層の製造について説明する。触媒層を形成するに当たってまず、所定量の原料を含む分散溶液を調製する。触媒層43については、重量比20パーセントの白金を担持したカーボンブラックを160mg、重量比5.5%のPTFE分散溶液(TEFLON FEP120-J)を158mgとを調製し、これを純水40mlおよびイソプロパノール40mlと混合し超音波洗浄器を用いて分散させた。上記PTFE分散溶液中においては約0.2μm程度の粒径のPTFEが54~55重量パーセント含まれており、所定量の界面活性剤とともに安定分散している。つぎに、上記で調製した触媒層用の分散溶液をスプレーを用いて上記の拡散層を形成した半製品の拡散層の面上に吹きつけて、触媒層43を形成した。

【0015】そして、上記拡散層形成の場合と同様に、窒素雰囲気の電気炉中でPTFEのガラス転移温度付近(約300~350℃)でPTFEの焼結処理を約1時間かけて行った。次に触媒層43が表面に形成された拡散層カーボンクロス接合体に白金担持カーボン複合材料を原料とするスパッタリングを施すことによってスパッタ薄膜を形成した。スパッタリングは低圧アルゴン雰囲気中(2.7Pa)で行い、加速電圧は、1.8kV、プレート電流は、80mAであった。この場合堆積速度は0.3μg/cm²/sであった。最終的にスパッタ薄膜中のスパッタ白金量は、0.05mg/cm²であった。なおスパッタ薄膜中のカーボン量は白金と原

子数比ではなく量であった。次に上記のようにして形成したカーボンクロス41、このカーボンクロス上の拡散層42、拡散層上の触媒層43からなる固体高分子電解質膜電極接合体半製品のスパッタ薄膜の表面上から上記の高分子電解質溶液Nafionを塗布した。本例では、Nafionを適当なブラシに浸漬してNafionを含ませてスパッタ薄膜43の表面に塗布した。塗布量は約0.6mg/cm²であった。

【0016】(アノード電極側) 本例のアノード電極側の触媒層は触媒密度を均一とした単一層から構成されている。そして、上記のカーボンブラック(Vulcan XC-72)に白金を担持したもの(20%Pt/C、平均白金粒径2.5nm)を0.4mg/cm²となるように触媒層を上記カソード側の触媒層を形成する手法と同じ要領で、分散液の拡散層表面への吹きつけおよびその後のPTFEの焼結処理を行なうことによって形成した。この場合、カーボンブラックの量は、触媒層、拡散層あわせて約4.0mg/cm²程度となるように調製した。そしてアノード側電極接合体全体として約0.35mm程度とした。

#### 電解質膜

固体高分子電解質膜は、無孔性の高分子材料であって、フッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEという))から構成することができる。本例の電解質膜は、旭化成(株)から提供される商品名:Aciplex-S(1004)である。その厚さは、約2~6mil(約50~150μm)程度である。この化学構造は、図4に示す通りである。上記したように固体高分子型燃料電池における基本的な動作によれば、アノード電極で燃料ガスである水素から電子が奪われる反応が生じ、これによって電子と水素イオン(プロトンH+)が発生し、電子は負荷を通り、一方プロトンH+は、電解質膜中を伝導してカソード電極に到達する。カソード電極において、プロトンH+は、酸素の反応することによって反応水を生成する。すなわち、電解質膜は上記の基本動作から明らかにプロトンH+をカソード側に伝導する役割を果たすとともに、未反応水素ガスが分子状態でカソード側に進入することを防止する役割を持つものである。なおプロトンH+が電解質膜中をカソード側に向かって移動する場合には水分子を伴って移動するので、電解質膜は、このための水分子を保有する水分子保有機能も有していないなければならない。また、イオン伝導体基(本例ではスルホン酸基)を有する電解質膜では単位重量当たりのスルホン酸基の重量の比すなわちスルホン酸基当量は、約500~1500(g/eq)でことが好ましい。電解質膜は、(1)プロトンH+の伝導機能、(2)アノードガス通路の水素ガスとカソードガス通路の酸素ガス(空気)とを隔離するためのセバレーション機能、および(3)所定の保水機能を有する必要がある。この条件を満たすものであれば、任意のものを使用する

ことができる。電解質膜のアノード側にはアノード側触媒層、カソード側にはカソード側触媒層が形成される。

#### 【0017】電極接合体の形成

上記のようにしてアノード側電極接合体およびカソード側電極接合体を構成した後、カソード側電極接合体およびアノード側電極接合体をそれぞれ触媒層側が対面する姿勢で向き合わせ、その間に固体高分子電解質膜を挟んで接合した。そして、固体高分子電解質膜を挟んでプレス治具を用いて固定し、約155℃の温度で電極接合体の単位面積当たり約25kgf/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスすることにより固体高分子電解質膜電極接合体を製造した。

(比較例にかかる固体高分子電解質膜電極接合体) 比較例の構成では、カソード側電極もアノード側電極と同様に単一の触媒層から構成した。触媒層を形成するために実施例と同様に分散溶液を調製した。この場合、白金担持カーボンブラック (Vulcan XC-72) は白金重量比Pt/C 20パーセントを160mg、PTFE分散溶液 (FEP120-J) 158mgを用いて上記と同様に分散液を調製し、スプレーによる吹きつけによって触媒層を形成した。なお、吹きつけによる分散液の付着率は吹きつけ量の15~20%である。その後同様に焼結処理を行なった。他の構成は、実施例と同じである。このようにして形成した実施例および比較例にかかる固体高分子電解質膜電極接合体からなる燃料電池による発電の実験を行った。本発明の実施例にかかる燃料電池では、比較例にかかるものに比して発生電圧に関し、500mA/cm<sup>2</sup>において約50mV程度高くなることが判明した。このことは、燃料電池の発電効率が約60%から65%に向かることを意味するものである。単一の固体高分子電解質膜電極接合体からなる燃料電池構成におけるこの実験結果によれば、多数の積層構造から成る燃料電池においては発電効率の向上は顕著なものとなる。

【0018】なお、本例では、カソード電極側の触媒層

を触媒密度が異なる2層によって構成したが、さらに多くの密度が異なる層を積層して構成することもできる。この場合、電解質膜側の触媒密度が高くなるように積層する。また、本例では、アノード電極は単一の均一な触媒密度を有する触媒層によって形成したが、かならずしもこのようにする必要はなく、カソード電極と同様に複数の触媒密度の異なる層を積層して構成することもできる。さらに、本例では、触媒密度の異なる層をそれぞれ積層することによって、触媒層を構成したが、触媒密度勾配が電解質膜側から拡散層側に向かって減少するような構成であれば单一の層であってもよい。さらに、触媒層の製造において、上記のような触媒勾配が得られる手法であれば、スプレー、ブラシ塗布によらず薄い10~100μm程度の薄い層を形成するために、公知の任意の手段を用いることができる。

#### 【0019】

【発明の効果】 上記したように、本発明では、固体高分子電解質膜燃料電池において、簡単な構成でしかも製造コストを増大させることなく、発電効率の向上を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の1実施例にかかる固体高分子型燃料電池の電極接合体の概略断面図、

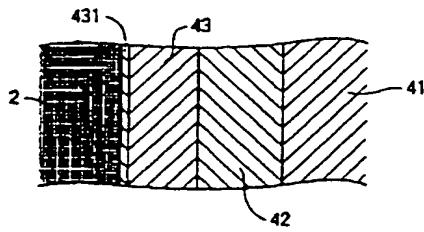
【図2】 図1の燃料電池の各層の積層状態を示す断面図

【図3】 カソード側触媒層の組成を示すグラフ、

【図4】 イオン伝導体を構成するPTFEの構造の一例を示す図である。

#### 【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 固体高分子電解質膜
- 3 アノード電極
- 4 カソード電極
- 43 触媒層
- 431 スパッタ薄膜

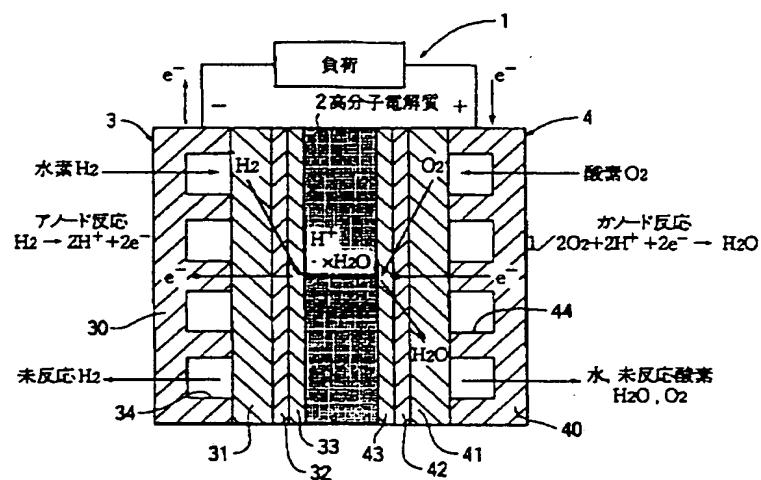


【図2】

【図3】

	スパッタ薄膜	触媒層
Pt/C (%)	20+スピタ	20
Pt (mg/cm <sup>2</sup> )	0.10	0.35
C (mg/cm <sup>2</sup> )	0.2	14
PTFE (mg/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.9
Nafion (mg/cm <sup>2</sup> )	0.1	0.5
厚み (μm)	5	35

【図1】



【図4】

